

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

①2 **Offenlegungsschrift**  
①0 **DE 44 26 132 A 1**

①1 Int. Cl. 8:  
**C 07 C 53/08**  
C 07 C 51/46  
C 07 C 51/215  
// C 07 C 13/18,55/14,  
B 01 J 31/04

②1 Aktenzeichen: P 44 26 132.2  
②2 Anmeldetag: 22. 7. 84  
②3 Offenlegungstag: 25. 1. 86

DE 44 26 132 A 1

⑦1 Anmelder:  
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦2 Erfinder:  
Kysela, Ernst, Dr., 51427 Bergisch Gladbach, DE;  
Burkhardt, Bettina, 51465 Bergisch Gladbach, DE

⑤4 Verfahren zur Entwässerung von Essigsäure

⑤7 Ein Verfahren zur Entwässerung von Prozeßessigsäure aus der Flüssigphasenoxidation von Cyclohexan mit Luft durch Azeotropdestillation unter Verwendung von zugesetztem Cyclohexan bis auf einen Restgehalt von als 0,3 bis 0,7.

DE 44 26 132 A 1

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Entwässerung von Prozeßessigsäure aus der Flüssigphasenoxidation von Cyclohexan mit Luft in Gegenwart von Cobaltsalzen als Katalysator nach Abtrennung der Adipinsäure durch Filtration und der Cyclohexanphase durch Phasentrennung unter gleichzeitiger Vermeidung von Cobaltsalzfallungen in der Entwässerungskolonne, dadurch gekennzeichnet, daß man die an den Prozeßanfang zurückzuführende Essigsäurephase unter Verwendung von zugesetztem Cyclohexan einer Azeotropdestillation unter destillativer Entfernung des Wassers bis auf einen Restgehalt von 0,3 bis 0,7 Gew.-% unterzieht.

Beim Verfahren der mit der Veröffentlichungs-Nr. WO 94/07834 veröffentlichten internationalen Patentanmeldung wird Cyclohexan mit Sauerstoff oder einem Sauerstoff enthaltenden Gasgemisch (z. B. Luft) in Gegenwart von 0,15 bis 15 Molen Essigsäure als Lösungsmittel bei einem Druck von 1 bis 100, vorzugsweise 1 bis 70 und besonders bevorzugt 5 bis 40 atm einer Oxidationsreaktion unterzogen. Das den Oxidationsreaktor verlassende Reaktionsgemisch wird abgekühlt, die hierbei ausfallende Adipinsäure durch Filtration abgetrennt und das verbleibende zweiphasige flüssige Gemisch in eine unpolare, Cyclohexan-reiche und eine polare, Essigsäure-reiche, die Hauptmenge des Katalysators enthaltende polare Phase aufgetrennt. Die unpolare Phase wird vollständig, die polare Phase zu 10 bis 98, vorzugsweise 50 bis 95 und insbesondere 60 bis 90% an den Prozeßanfang zurückgeführt.

Die vorliegende Erfindung betrifft nun eine Verbesserung dieses vorbekannten Verfahrens, welche darin besteht, den an den Prozeßanfang zurückzuführenden Teil der polaren Phase durch Azeotropdestillation unter Verwendung von Cyclohexan als Schleppmittel von einem Teil des vorliegenden Wassers zu befreien. Hierbei ist wesentlich, daß nicht die Gesamtmenge des vorliegenden Wassers entfernt wird, um Cobaltsalzfallungen in der zu Azeotropdestillation eingesetzten Entwässerungskolonne zu vermeiden.

Die genannte, erfindungsgemäße zu behandelnde polare Phase enthält neben unterschiedlichen sonstigen Nebenprodukten (z. B. Cyclohexanol, Cyclohexanon, Cyclohexanolester u. dgl.) ca. 1 bis 6, vorzugsweise 3 bis 4 Gew.-% Wasser, ca. 6 bis 15, vorzugsweise 8 bis 9 Gew.-% Cyclohexan, ca. 60 bis 75, vorzugsweise 66 bis 68 Gew.-% Essigsäure, ca. 3 bis 6, vorzugsweise 3 bis 4 Gew.-% Adipinsäure und ca. 2500 bis 6000, vorzugsweise 3000 bis 4000 ppm (Gewicht) Cobalt in Form von Cobaltsalzen.

Durch die erfindungsgemäße Azeotropdestillation wird erreicht, daß der Wassergehalt des an den Prozeßanfang zurückzuführenden Teils der polaren Phase nicht unter ca. 0,3, vorzugsweise bei 0,4 bis 0,7 Gew.-% liegt, um so unerwünschten Ausfällungen und Ablagerungen von Cobaltsalzen vorzubeugen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise dergestalt durchgeführt, daß man die Azeotropdestillation kontinuierlich in einer Destillationskolonne durchführt, in welche die zu entwässernde polare Phase als Seitenstrom eingespeist wird, in den siedenden Sumpf abwärts fließt und mit einem Wassergehalt von 0,3 bis 0,7, vorzugsweise ca. 0,4 bis 0,7 Gew.-% aus dem siedenden Sumpf entnommen wird, während gleichzeitig Essigsäure enthaltendes Cyclohexan in die Kolonne eingepumpt wird, sich dort mit der eingespeisten polaren Phase mischt, einen Teil des in ihr enthaltenden Wassers

aufnimmt und als wäßriges Azeotrop über Kopf abgenommen und in einem Scheidegefäß in eine untere Wasserphase und eine mit Essigsäure gesättigte obere, im Kreislauf in die Kolonne zurückzuführende Cyclohexan/Essigsäure-Phase getrennt wird. Die obere Cyclohexan/Essigsäure-Phase stellt das im Kreislauf geführte Schleppmittel dar.

Das zuletztgenannte Schleppmittel besteht im allgemeinen aus einem Gemisch aus Cyclohexan und Essigsäure. Das Gewichtsverhältnis von in Kreislauf geführtem Schleppmittel zu zu entwässernder polarer Phase liegt im allgemeinen bei 1 : 1 bis 2 : 1.

Die Destillation kann bei Normaldruck und im Vakuum durchgeführt werden. Zur Vermeidung unerwünschter Reaktionen im Sumpf der Kolonne, wie etwa Veresterungsreaktionen, wird vorzugsweise im Vakuum gearbeitet. Die genauen Daten der Kolonne hängen von ihrer Auslegung ab. Typische Daten einer 4 m-Kolonne (2 m Packungshöhe) mit Wilson-Spiralen als Füllkörper bei Normaldruckbetrieb: 90°C Sumpftemperatur, 70°C Kopftemperatur; bei 600 mbar: 75°C Sumpftemperatur und 55°C Kopftemperatur.

Im nachfolgenden Beispiel beziehen sich alle Mengenangaben in "Prozent" und "ppm" auf das Gewicht.

#### Beispiel

Die aus der Phasentrennung einer Cyclohexan-Oxidation anfallende, an den Prozeßanfang zurückzuführende polare Phase (Rohessigsäure) mit einem Gehalt an Wasser von 3 bis 4%, an Cyclohexan von 8 bis 9%, an Essigsäure von 66 bis 68%, an Adipinsäure von 3 bis 4% und an Cobaltacetat in einer Menge entsprechend 3000 bis 4000 ppm Co wird in einer Menge von 1000 ml/h als Seitenstrom in eine mit Wilson-Spiralen gefüllte Glaskolonne der Höhe 2 m eingespeist und fließt abwärts in den bei einer Temperatur von 95°C siedenden Sumpf und von diesem über einen Überlauf in die Vorlagen. Zur Entfernung des Reaktionswassers wird zusätzlich über einen weiteren Seitenstrom Essigsäure-gesättigtes Cyclohexan in einer Menge von 1000 ml/h in die Kolonne eingepumpt. Das Schleppmittel vermischt sich mit der eingespeisten Rohessigsäure, nimmt einen Teil des Wassers und etwas Essigsäure auf und wird als wäßriges Azeotrop über Kopf abgenommen. In einem Scheidegefäß trennt sich das Destillat in eine 15% Essigsäure enthaltende untere Wasserphase und eine mit Essigsäure gesättigte Cyclohexanphase. Diese obere Cyclohexan/Essigsäure-Phase wird wieder in die Kolonne zurückgepumpt und stellt das im Kreislauf geführte Schleppmittel dar.

Die in den Vorlagen gesammelte Rohessigsäure weist einen Wassergehalt von ca. 0,6% auf.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Entwässerung von Prozeßessigsäure aus der Flüssigphasenoxidation von Cyclohexan mit Luft in Gegenwart von Cobaltsalzen als Katalysator nach Abtrennung der Adipinsäure durch Filtration und der Cyclohexanphase durch Phasentrennung unter gleichzeitiger Vermeidung von Cobaltsalzfallungen in der Entwässerungskolonne, dadurch gekennzeichnet, daß man die an den Prozeßanfang zurückzuführende Essigsäurephase unter Verwendung von zugesetztem Cyclohexan einer Azeotropdestillation unter destillativer Entfernung des Wassers bis auf einen Restgehalt

von weniger als 0,3 bis 0,7 Gew.-% unterzieht.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Azeotropdestillation kontinuierlich in einer Destillationskolonne durchführt, in welche die zu entwässernde polare Phase als Seitenstrom eingespeist wird, in den siedenden Sumpf abwärts fließt und mit einem Wassergehalt von als 0,4 bis 0,7 Gew.-% aus dem siedenden Sumpf entnommen wird, während gleichzeitig Essigsäure enthaltendes Cyclohexan in die Kolonne eingepumpt wird, sich dort mit der eingespeisten polaren Phase mischt, einen Teil des in ihr enthaltenden Wassers aufnimmt und als wäßriges Azeotrop über Kopf abgenommen und in einem Scheidegefäß in eine untere Wasserphase und eine mit Essigsäure gesättigte obere, im Kreislauf in die Kolonne zurückzuführende Cyclohexan/Essigsäure-Phase getrennt wird.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**